

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-320775

(43)公開日 平成7年(1995)12月8日

(51)Int.Cl.
H 01 M 10/30
2/02
2/12
10/34

識別記号 Z
A
102

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全12頁)

(21)出願番号 特願平6-115492
(22)出願日 平成6年(1994)5月27日

(71)出願人 000005821
松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地
(72)発明者 森下 展安
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72)発明者 浜田 真治
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72)発明者 松田 宏夢
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(74)代理人 弁理士 東島 隆治 (外1名)

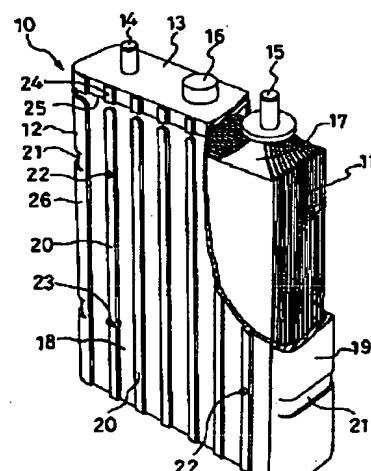
最終頁に続く

(54)【発明の名称】密閉型ニッケル-水素蓄電池の単電池および単位電池

(57)【要約】

【目的】電気自動車等の移動用電源として要求される軽量、安価、安全の要求を同時に満たす密閉型ニッケル-水素蓄電池を提供する。

【構成】H/M=0.5のとき45℃における水素平衡圧が0.01~0.1 MPaの水素吸蔵合金負極を含む発電要素部を収容する合成樹脂の電槽、安全弁を備え電槽の開口を封じる蓋を具備し、安全弁の作動圧を0.2~0.8 MPa、電槽および蓋により構成される電池ケースの耐圧強度を安全弁の作動圧よりも0.5 MPa以上高い0.7~2.0 MPaとする。



10: 単電池 16: 安全弁
11: 電極群 20, 26: リブ
12: 電槽 13: 蓋
14: 正極端子 15: 負極端子

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素吸蔵合金を主成分とする負極、ニッケル酸化物を主成分とする正極、セバレータおよびアルカリ電解液から構成される発電要素部を収容する合成樹脂製電槽と、前記電槽の開口部を封じる蓋と、前記蓋に装着された再復帰可能な安全弁とを具備し、前記水素吸蔵合金は吸蔵水素の合金に対する原子数比H/Mが0.5のときの45℃における水素平衡圧力が0.01～0.1MPaであり、前記安全弁の作動圧が0.2～0.8MPaであり、前記電槽および蓋により構成される電池ケースの耐圧強度が0.7～2.0MPaの範囲内で、かつ安全弁の作動圧より0.5MPa以上高く設定された密閉形ニッケルー水素蓄電池の単電池。

【請求項2】 水素吸蔵合金を主成分とする負極、ニッケル酸化物を主成分とする正極、セバレータおよびアルカリ電解液から構成される発電要素部を収容する複数のセル室を有する合成樹脂製電槽と、前記電槽の各セル室の開口部を封じる蓋と、前記蓋に前記セルに対応して装着された再復帰可能な安全弁とを具備し、前記水素吸蔵合金は吸蔵水素の合金に対する原子数比H/Mが0.5のときの45℃における水素平衡圧力が0.01～0.1MPaであり、前記安全弁の作動圧が0.2～0.8MPaであり、前記電槽および蓋により構成される電池ケースの耐圧強度が0.7～2.0MPaの範囲内で、かつ安全弁の作動圧より0.5MPa以上高く設定された密閉形ニッケルー水素蓄電池の単電池。

【請求項3】 請求項1記載のニッケルー水素蓄電池の単電池5～40セルを一方向に積層し、電気的に連結した単位電池であって、両端面に配したエンドプレートとエンドプレートを相互に連結する架橋体により積層方向に繋縛され、積層方向の電槽外表面に設けた複数の平行なりブリによって隣接する単電池間に空気の流通する空間を形成した密閉形ニッケルー水素蓄電池の単位電池。

【請求項4】 負極の正極に対する理論容量比が1.2～2.0である請求項2または3記載の密閉形ニッケルー水素蓄電池の単位電池。

【請求項5】 電解液の液量が、正極の理論容量1Ah当たり1.3～2.8cm³である請求項2または3記載の密閉形ニッケルー水素蓄電池の単位電池。

【請求項6】 電解液が水酸化カリウムと水酸化リチウムの2成分、またはさらに水酸化ナトリウムを加えた3成分からなり、その密度が1.2～1.4g/cm³である請求項2または3記載の密閉形ニッケルー水素蓄電池の単位電池。

【請求項7】 電槽および蓋の構成材が、曲げ弾性係数14,000～28,000kg/cm²の合成樹脂である請求項2または3記載の密閉形ニッケルー水素蓄電池の単位電池。

【請求項8】 前記電槽の側壁の肉厚が1～3mmであり、前記リブ高さが1～2mm、リブ間の間隔が1.0～

15mm、リブの幅が3～10mmである請求項3記載の密閉形ニッケルー水素蓄電池の単位電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、合成樹脂製の電槽を用いた密閉形ニッケルー水素蓄電池の単位電池およびこれを構成する単電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、地球規模の環境破壊が急速に進んでおり、その要因の一つとしてガソリン自動車の排出ガスが取り上げられている。この問題に対処するため、電気自動車の開発が急速に進められているが、その開発にはその電源電池の開発が鍵を握っている。これらの駆動用電源電池として、これまでの鉛酸電池と比較し、高出力、高エネルギー密度、長寿命で、ニッケルーカドミウム蓄電池のようにカドミウムを含まない、ニッケルー水素蓄電池の開発の要望が非常に高い。しかし、元来ニッケルー水素蓄電池はその基本反応物質として水素が存在し、電槽内が高圧状態となるため、高圧に耐えうる密閉化の際のシール技術が必要である。従来の小型シリング一型ニッケルー水素蓄電池では、耐圧性が高い金属電槽が用いられ、その密閉化の際には金属ケースをかしめることにより、密閉化状態を得ていた。また、小型角型ニッケルー水素蓄電池では、金属電槽をレーザー溶接によって封口することにより密閉化していた。

【0003】 これら従来のニッケルー水素蓄電池は、小型であるため、従来の技術によって簡単に耐圧電槽を得ることが可能であった。しかし、前述の電気自動車用に用いられるような大型電池では、金属電槽を用いることは重量エネルギー密度、コストの観点から不利であり、また移動用電源としての最大の課題である衝突時の安全性の課題があり、軽く、安価で安全な樹脂電槽を用いることが望まれていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、従来の樹脂電槽は、電槽内部が高圧にならない鉛蓄電池用に設計されていたため、ニッケルー水素蓄電池の充放電時における高圧状態を考慮した構造となっていた。このような従来の電槽を用いると、過充電時に正極から発生する酸素ガスにより電槽内部の圧力が上昇し、樹脂電槽が膨張したり、さらには破裂もしくは爆発することがあった。また、従来用いられてきた安全弁も上記のような高圧を保持することを考慮に入れていなかったため、発生するガスを外部へ放出することにより水分が減少し、電解液の液枯れを起こし、電池が発火することがあった。

【0005】 本発明は、以上に鑑み、適切な内圧状態を保持し、活物質の利用率が高く、高エネルギー密度で長寿命の密閉形ニッケルー水素蓄電池を提供することを目的とする。本発明は、また充放電時に発生した電池内の熱を電池系外へ効率よく放出することができる軽量、安

価な密閉形ニッケル-水素蓄電池を提供することを目的とする。さらに本発明は、大型の駆動用電源として利用することができる安全な密閉形ニッケル-水素蓄電池を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の密閉形ニッケル-水素蓄電池の単電池は、水素吸蔵合金を主成分とする負極、ニッケル酸化物を主成分とする正極、セパレータおよびアルカリ電解液から構成される発電要素部を収容する合成樹脂製電槽と、前記電槽の開口部を封じる蓋と、前記蓋に装着された再復帰可能な安全弁とを具備し、前記水素吸蔵合金は吸蔵水素の合金に対する原子数比H/Mが0.5のときの45℃における水素平衡圧力が0.01～0.1MPaであり、前記安全弁の作動圧が0.2～0.8MPaであり、前記電槽および蓋により構成される電池ケースの耐圧強度が0.7～2.0MPaの範囲内で、かつ安全弁の作動圧より0.5MPa以上高く設定されたものである。

【0007】また、本発明の密閉形ニッケル-水素蓄電池の単電池は、水素吸蔵合金を主成分とする負極、ニッケル酸化物を主成分とする正極、セパレータおよびアルカリ電解液から構成される発電要素部を収容する複数のセル室を有する合成樹脂製電槽と、前記電槽の各セル室の開口部を封じる蓋と、前記蓋に前記セルに対応して装着された再復帰可能な安全弁とを具備し、前記水素吸蔵合金は吸蔵水素の合金に対する原子数比H/Mが0.5のときの45℃における水素平衡圧力が0.01～0.1MPaであり、前記安全弁の作動圧が0.2～0.8MPaであり、前記電槽および蓋により構成される電池ケースの耐圧強度が0.7～2.0MPaの範囲内で、かつ安全弁の作動圧より0.5MPa以上高く設定されたものである。さらに、本発明の密閉形ニッケル-水素蓄電池の単電池は、上記の単電池5～40セルを一方向に積層し、電気的に連結した単電池であって、両端面に配したエンドプレートとエンドプレートを相互に連結する架橋体により積層方向に緊縛され、積層方向の電槽外表面に設けた複数の平行なリブによって隣接する単電池間に空気の流通する空間を形成したものである。

【0008】ここで、負極の正極に対する理論容量比は、1.2～2.0が好ましい。また、電解液量は、正極の理論容量1Ah当たり1.3～2.8cm³が好ましい。前記の電解液は、水酸化カリウムと水酸化リチウムの2成分、またはさらに水酸化ナトリウムを加えた3成分からなり、その密度が1.2～1.4g/cm³であることが好ましい。

【0009】電槽および蓋の構成材は、曲げ弾性係数14,000～28,000kg/cm²の合成樹脂が適当である。積層して単電池を構成するための単電池の電槽は、その側壁の肉厚が1～3mmであり、前記リブ

高さが1～2mm、リブ間の間隔が10～15mm、リブの幅が3～10mmであることが好ましい。

【0010】

【作用】上記のように構成された本発明の密閉形ニッケル-水素蓄電池においては、電池内圧に占める水素分圧が適正であるため、過充電時に通常の充放電反応の競争反応として水素放出反応が起こりやすくなったり、正極から発生する酸素ガスを水に戻すための十分な水素ガスが存在しなくなったりすることがない。従って、電池内圧が適切に保持され、かつ活物質の充電が妨げられることなく、利用率が高い水準に維持される。

【0011】また、安全弁の作動圧が上記で定められる最大電池内圧以上に設定されているので、放電末期に安全弁が作動し、電解液量の減少による容量低下や発火などの不都合を生じることがない。さらに、安全弁の作動圧と電池ケースの耐圧強度との関係を適切にしたので、電池ケースの膨張により電極群との間に空間を形成し、電極群の熱を系外へ放出できなくなることもない。

【0012】また、上記の構成による単位電池においては、電極群の膨張や電池内圧が上昇しても、単電池は架橋体により連結されたエンドプレートによって強固に保持されており、しかも単電池間にはリブの突き合わせによって冷却用空気の流通する空間が確保される。従って、放熱が適切に行われる。さらに、電池ケースの構成材の曲げ弾性係数や肉厚、リブの構成を適切にすることにより、エンドプレートと架橋体による緊縛力および電極群の膨張に耐え、ケース側面からの放熱を有効に行わせることができる。

【0013】

【実施例】以下、本発明による密閉形ニッケル-水素蓄電池の単電池、およびこれを構成する単電池の構成例を図面により説明する。

【0014】10で示す単電池は、正極板と負極板およびセパレータを積層した電極群11および電解液を収容した合成樹脂、例えばポリプロピレン製の電池ケースから構成されている。電池ケースは、合成樹脂製の電槽12とその上部開口部に熱溶着された同じ合成樹脂製の蓋13から構成されており、蓋13には銅とニッケルで構成された正極端子14と負極端子15および安全弁16が固定されている。負極端子15は、その下端の図示しない垂下部に負極板のリード片17を溶接によって接続されるとともに、上部は蓋13に液密かつ気密に取り付けられている。正極端子14も図示しないがその下端に正極板のリード片が接続されている。

【0015】電槽12は、積層方向に位置する幅の広い側壁18と他方の幅の狭い側壁19、および底壁から構成されている。そして、側壁18の外表面には、単電池同士を突き合わせるためのリブ20を所定間隔を置いて縦方向に平行に設け、側壁19の外表面には、後述する架橋体位置決め用の2組の凹部21を設けている。前記

リブのうち、両端のリブには、突き合わせる際の位置決め用の凸部22と凹部23をそれぞれ上下位置を逆にして設けている。

【0016】蓋13は、その幅の広い方の側壁の外表面に、電槽12のリブ20と同様のリブ24を有している。蓋13と電槽12との溶着部は25で示されており、溶着の際に溶着代の溶解して外方へ突出した部分は、研削により除去してある。また、電槽12の側壁19は、側壁18より肉厚としてあり、リブ20の外側に設けたリブ26と連続する構成となっている。蓋13においてもこれと同様の構成がとられている。

【0017】図2は、上記の単電池10を5個直列に積層した単位電池27を示している。隣接する単電池は、電槽12のリブ20、26が互いに突き合わされ、しかも一方の単電池のリブ20に設けた凸部22が他方の単電池のリブ20に設けた凹部23に嵌合して相互の位置決めがなされる。また、隣接する単電池の正極端子と負極端子とが接続導体28により接続される。

【0018】このようにして直列に接続された5個の単電池の積層体は、両端面にアルミニウム製のエンドプレート29、29を当て、これらを4本の角柱状の架橋体30により連結して、電極群の膨張や電池内圧の上昇によって単電池が相互に離間しないよう強固に緊縛した構造としてある。エンドプレート29は、補強用のリブ31を有する。エンドプレート29および架橋体30の寸法は、電極群の膨張力、電池内圧および単電池の積層数によって決定される。以下の実施例においては、エンドプレート29のリブも含めた厚みは10mmであり、架橋体30の断面は8×8mm角とした。

【0019】上記のように構成された単位電池においては、リブ20、26の間に空間32が形成される。端の単電池とエンドプレート29との間にリブ20の高さに相当する空間33が形成される。上記の例においては、架橋体は角柱状構造のものを用いたが、円柱状または帯状構造のものを用いてもよい。また、リブ20は、電池ケースの縦方向に連続する構成としたが、いくつかに区分されていてもよい。しかし、連続する構成の方が、空気流を一定方向とし、放熱をよくすることができる。

【0020】【実施例1】水酸化ニッケル粉末を主とする活物質混合物を発泡状ニッケル多孔体に充填し、所定の寸法に圧延、切断して極板1枚当たりの容量が10Ahのニッケル正極を作製した。また、MnNi_{0.6}C_{0.4}, Mn_{0.4}Al_{0.4}(Mn:ミッショメタル)の組成の水素吸蔵合金粉末を接着剤とともにパンチングメタルに塗着し、所定の寸法に圧延・切断して、極板1枚当たりの容量が13Ahの水素吸蔵合金負極を作製した。

【0021】これら正・負極板にリード片を接続した後それぞれ袋状のセパレータで包み、正極板10枚と負極

板11枚を交互に組み合わせて電極群を構成した。負極の正極に対する理論容量比は1.43である。なお、電極群11は電槽12の内寸に対して約95%の厚みを有するように作製した。この電極群11の正・負それぞれのリード片を端子に結合して上記のポリプロピレン製の電槽に挿入した。次に水酸化カリウムおよび水酸化リチウムの2成分からなる密度1.3g/cm³のアルカリ電解液を180cm³注液した。正極の理論容量1Ah当たりの電解液量は1.8cm³である。

【0022】次いで、電槽12の開口部を作動圧が0.3MPaの安全弁16を備えた蓋13により密閉して単電池10を作製した。ここで、電槽12は、側壁18の肉厚を2mm、リブ20および26の高さは1.5mm、リブ20の幅を5mm、リブ間の間隔を12mmとし、側壁19および底壁の肉厚を4mmとした。また、蓋13の肉厚は4mmとした。そして、電槽とこれに溶着された蓋により構成される電池ケースの耐圧強度は0.8MPaである。なお、電池ケースの耐圧強度は、空の電槽および蓋から構成された電池ケースの蓋中央部(安全弁装着部)の穴から水圧をかけ、電池ケースに亀裂が入る直前の最大圧力値とした。

【0023】本実施例で用いた水素吸蔵合金は、H/M=0.5のときの雰囲気温度45℃における水素平衡圧力が0.05MPaである。なお、H/Mとは水素吸蔵合金中の水素吸蔵量を示す指標であり、Hは吸蔵された水素の原子数、Mは水素吸蔵合金を構成する金属の原子数を示す。つまり、ここに用いたMnNi_{0.6}C_{0.4}, Mn_{0.4}Al_{0.4}合金1分子中に含まれる原子数Mは6.1となり、水素吸蔵合金1分子中に吸蔵された水素原子数が3.05のとき、H/M=0.5となる。

【0024】以上の構成の単電池を10Aの電流で1.5時間充電し、20Aの電流で1.0Vまで放電する初充放電を行い、電極群を膨張させることにより電極群の外面が電槽内面に接する状態とした。この単電池は、正極で電池容量が規制され、電池容量は100Ahである。

【0025】水素吸蔵合金の水素吸蔵能力を示す指標であるH/M=0.5のときの水素平衡圧力はその水素吸蔵合金中のミッショメタル(Mn)に含まれるランタン量により大きく左右される。そこで、比較例として水素吸蔵合金中のランタン量を7~33wt%と変化させて異なる水素平衡圧力を示す合金を作製し、それらの合金を用いて上記と同重量の負極を作製し、その他は上記と同様に単電池を作製した。水素吸蔵合金のLa量と、H/M=0.5のときの雰囲気温度45℃における水素平衡圧力(P)、および10Aで1.2時間充電し、20Aで1.0Vまで放電したときの電池内圧と放電容量を測定した結果を表1に示す。

【0026】

【表1】

電池 No.	L ₂ 量 (wt%)	圧力P (MPa)	最大電池内圧 (MPa)	放電容量 (Ah)
1	3.3	0.007	0.60	9.0
2	2.5	0.010	0.08	8.2
3	1.4	0.050	0.10	9.8
4	9	0.100	0.15	9.5
5	7	0.150	0.30	8.0

【0027】表1から明らかなように、電池No. 5に用いた水素吸蔵合金は、H/M=0.5のときの45℃における水素平衡圧力(P)が0.15MPaと高いので、水素分圧の電池内圧に占める割合が大きくなるため、過充電時に通常の充電反応と同時に起こる競争反応である水素放出反応が起こりやすくなり、最大電池内圧は高くなっている。さらに、前記の競争反応が起こりやすいため、充電の進行は妨げられ、かつ物質の利用率は低下し、測定された電池容量は小さい。一方、電池No. 1は、その水素吸蔵合金のH/M=0.5のときの45℃における水素平衡圧力(P)が、0.007MPaと低いので、水素分圧の電池内圧に占める割合が小さくなるため、過充電時に正極から発生する酸素ガスを水に戻す反応を起こし電池内圧を低下させるのに十分な水素ガスが存在しない。そのため、過充電に入ると電池内圧が急上昇し最大電池内圧は高くなる。以上のことから、H/M=0.5のときの雰囲気温度45℃における水素平衡圧力が0.01~0.1MPaの水素吸蔵合金を用いて電池を構成することが望ましい。

【0028】【実施例2】実施例1の電池No. 2~4を用いて過充電試験を行った。放電状態の電池に10Aで連続的に充電を行い、そのときの最大電池内圧を測定した。その結果、電池No. 2~4の最大電池内圧はそれぞれ0.2、0.3、0.8MPaであることがわかった。安全弁の作動圧をこの最大電池内圧以下の設定にすると、充電末期に安全弁が作動してしまうため電池内で水の分解により発生するガスが外部へ放出されてしまい、徐々に電池内の電解液量が減少し、放電容量が低下し、ついには液枯れによる電池の発火に至る。よって安全弁の作動圧は、緊急時ののみ作動するよう最大電池内圧以上に設定するため、H/M=0.5のときの雰囲気温度45℃における水素平衡圧力が0.01~0.1MPaの水素吸蔵合金を用いて電池を構成する場合の安全弁の作動圧は0.2~0.8MPaとすることが望ましい。

【0029】【実施例3】H/M=0.5のときの雰囲

気温度45℃における水素平衡圧力が0.05MPaである水素吸蔵合金を負極に用い、実施例2の過充電試験における最大電池内圧が0.3MPaであった構成の発電要素部を用い、電槽の耐圧強度を0.7~2.1MPaとし、その他は前記と同様の単電池を作製した。これらの単電池を用いて過充電試験(充電=10A連続)を行った。そのときの単電池の電池ケースの状況を調べた結果を表2に示す。

【0030】

【表2】

電池 No.	電池ケース耐圧強度 (MPa)	試験結果
6	0.6	発火
7	0.7	問題無し
8	2.0	問題無し
9	2.1	容量低下

【0031】耐圧強度が0.7MPaの電池ケースを用いた電池No. 6は、その耐圧強度が低いため、電池内圧の上昇にともない電池ケースが膨張し、電極群と電槽の間に空間を生じる。そのため電池内部で発生する熱を系外へ放出することが困難になり、電池内部温度が上昇し、これにより水素吸蔵合金の水素吸蔵能力が低下して電池内圧が上昇し、安全弁が作動することにより、電解液枯れを起こし容量低下を起こす。耐圧強度が実施例2の過充電試験における最大電池内圧にあわせて設定した安全弁の作動圧より0.5MPa高い0.8MPaの電池ケースを用いた電池No. 7は、電池ケースが膨張しないため、電極群と電槽の間に空間を生じることがない。そのため電池内部で発生する熱を系外へ放出することが可能となり、問題は生じない。従って、電池ケースの耐圧強度は、安全弁作動圧より0.5MPa以上高い

ことが望ましい。また、耐圧強度が2.1 MPaの電池ケースを用いた電池No. 9は、電槽の耐圧強度を高くするため、電槽の肉厚を4 mmとしているので、単電池から発生する熱が外部へ伝達しにくくなり、電池内部温度が上昇し水素吸蔵合金の水素吸蔵能力が低下して電池内圧が上昇し、安全弁が作動することにより、電解液枯れを起こし容量低下を起こす。

【0032】以上のことから、H/M=0.5のときの雰囲気温度45℃における水素平衡圧力が0.01～0.1 MPaの水素吸蔵合金を発電要素部に用いた場合、電池ケースの耐圧強度は、過充電試験における最大電池内圧にあわせて設定した安全弁の作動圧0.2～0.8 MPaより、0.5 MPa以上高い0.7～2.0 MPaであることが望ましい。なお、本実施例では電池として単電池を用いたが、2～10個の発電要素群を電気的に接続した単電池でも同様である。

*

* 【0033】【実施例4】負極の正極に対する容量比の異なる発電要素を作製し、その他は実施例1と同様にして単電池を作製した。これらの単電池について、10Aで12時間充電し、20Aで1.0Vまで放電して放電容量を測定し、次式によりエネルギー密度を求めた。

【0034】エネルギー密度 = (放電容量) × (放電時の平均電圧) / (単電池重量)

【0035】このエネルギー密度は、電池が保持できる単位重量当たりのエネルギー量を示し、移動用電源の性能を比較する上で重要なファクターとなっており、この数値を向上させることができるのである。また、同時にサイクル寿命試験を、同様の放電条件を繰り返すことにより行った。これらの結果も併せて表3に示す。

【0036】

【表3】

電池 No.	容量比 (負極/正極)	エネルギー密度 (Wh/kg)	寿命 (サイクル)
10	1.1	77.5	350
11	1.2	74.8	850
12	1.4	70.6	900
13	1.6	66.5	1000
14	1.8	63.0	1050
15	2.0	60.1	1100
16	2.1	54.0	1150

【0037】表3から明らかなように、エネルギー密度は容量比が小さいほど大きくなることがわかる。これは容量比を小さくすることにより、負極板の容量が小さくなり、それにともない負極板の占める重量も低減するため単電池の重量が軽くなることにより、単電池が保持できる重量当たりのエネルギー量が大きくなるためである。一方、容量比を2.1としたNo. 16の電池のエネルギー密度は、顕著に低下している。これは負極板の重量増加によるエネルギー密度の低下に加えて、負極板が厚くなることにより、単電池自体の厚みが厚くなり、単電池から発生する熱が外部へ伝達しにくくなり、単電池内に熱が蓄積し充電効率が低下したことによる。よって容量比は2.0以下が望ましい。

【0038】次に、サイクル寿命は、容量比が大きいほど長くなることがわかる。これは充放電サイクルを重ねていくにつれ、負極に用いられている水素吸蔵合金の酸

化や溶出等による劣化により、負極の容量が徐々に低下することによる。さらに、容量比が1.2以上であると、負極に存在する余剰分の水素吸蔵合金が過充電時に発生する酸素ガスを吸収することが可能であるが、容量比を1.1としたNo. 10の電池は過充電時に発生する酸素ガスを負極の水素吸蔵合金が吸収しきれず、電池内圧の上昇が起こる。電池内圧が0.3 MPa以上になると安全弁が作動し、内部のガスを外部へ放出し、それにより内部の電解液の減少が起こる。これを毎サイクル繰り返すことにより、電解液の液枯れを起こし寿命が劣化する。さらに充放電サイクルを重ねると発火の原因となる。以上のことから、負極の正極に対する理論容量比は1.2～2.0が望ましい。なお、本実施例では実験に単電池を用いたが、2セル以上が電気的に接続された単電池でも同様の結果が得られる。

50 【0039】【実施例5】実施例1の本発明の密閉形ニ

ニッケル-水素蓄電池を用い、電解液の量を変化させて実施例1と同様な単電池を作製した。これらの単電池を用いて10Aで12時間充電し、20Aで1.0Vまで放電し、そのときの放電容量を測定して正極の利用率を比較した。また、同時に同様の充放電条件を繰り返すことによりサイクル寿命試験を行った。結果を併せて表4に示す。

【0040】

【表4】

電池 No.	電解液量 (cc)	放電容量 (Ah)	寿命 (サイクル)
17	120	88	430
18	130	90	700
19	200	97	900
20	280	94	860
21	290	92	600

【0041】電解液量が120ccであるNo.17の単電池は、ニッケル正極に対して液不足であるため、利用率およびサイクル寿命とも低い。また、電解液量が290ccであるNo.21の単電池は、利用率が9.2%と良好であるが、サイクル寿命は280ccのものより低い。これは、電解液量が多量であるため10Aの電流値で充電した場合、過充電時に正極から発生する酸素ガスの負極での吸収反応が低下し、安全弁からガスや電解液が漏れたためである。No.18~20の電池の理論容量は100Ahであるから、1Ah当たりの電解液量はそれぞれ1.3、2.0、2.8である。以上のことから、電解液量は1.0~2.8cc/Ahであることが望ましい。なお、本実施例では実験に単電池を用いたが、2セル以上が電気的に接続された単位電池でも同様の結果が得られる。

【0042】【実施例6】実施例1の本発明の密閉形ニッケル-水素蓄電池を用い、電解液の密度を変化させて実施例1と同様な単電池を作製した。これらの単電池を用いて10Aで12時間充電し、20Aで1.0Vまで放電し、そのときの正極の利用率を比較した。また、同時に同様の充放電条件を繰り返すことによりサイクル寿命試験を行った。結果を併せて表5に示す。

【0043】

【表5】

電池 No.	電解液密度 (g/cm ³)	放電容量 (Ah)	寿命 (サイクル)
22	1.15	80	230
23	1.20	92	700
24	1.30	98	900
25	1.40	94	800
26	1.45	85	450

【0044】電解液密度が1.15g/cm³であるNo.22の単電池は、電解液中のイオン量が少ないため極板間の導電性が悪く、利用率およびサイクル寿命とも低い。また、電解液密度が1.45g/cm³であるNo.26の単電池は、利用率が8.5%と比較的良好であるが、サイクル寿命は低い。これは、電解液密度が高いため、負極に用いられている水素吸蔵合金が高濃度のアルカリ水溶液中へ溶出する割合が高くなることにより、負極容量が徐々に減少したことによる。以上のことから、電解液密度は1.20~1.40g/cm³であることが望ましい。なお、本実施例ではアルカリ電解液として、水酸化カリウムと水酸化リチウムの2成分系を用いたが、さらにそれに水酸化ナトリウムを加えた3成分系でも同様の結果が得られる。また、本実施例では実験に単電池を用いたが、2セル以上が電気的に接続された単位電池でも同様の結果が得られる。

【0045】【実施例7】実施例1の本発明の密閉形ニッケル-水素蓄電池を用い、電槽材料の曲げ弾性率（試験法は、ASTN、D-790）を10,000kg/cm²、14,000kg/cm²、28,000kg/cm²、32,000kg/cm²に変化させた樹脂製の電槽を用い、他は実施例1と同様にして単電池を作製した。これらの単電池を用いて10Aで12時間充電し、40 20Aで1.0Vまで放電して、そのときの正極の利用率を比較した。また、同時に同様の充放電条件を繰り返すことによりサイクル寿命試験を行った。結果を併せて表6に示す。

【0046】

【表6】

電池 No.	電槽材料曲げ弾性率 (kg/cm ²)	放電容量 (Ah)	壽命 (サイクル)
27	10000	88	350
28	14000	98	900
29	28000	98	900
30	32000	98	180

【0047】表6から明らかなように、曲げ弾性率が10,000 kg/cm²である低密度のポリエチレン製の電槽を用いたNo. 27の単電池は、電池内圧に対して電槽の剛性が小さいため電槽が変形し、極板と電槽間に空気の断熱層が発生することにより、発電要素部で発生した熱が外部へ伝達しにくくなり、単電池内に熱が蓄積し充電効率が低下することにより、利用率が88%と低く、サイクル寿命も短い。しかしながら、曲げ弾性率が32,000 kg/cm²であるABS樹脂製の電槽を用いたNo. 30の単電池は、サイクル寿命が180サイクルと短い。これは曲げ弾性率が高い材料は一般に脆性が低く、特に電槽と蓋の熱溶着部において脆くなり、極板群の膨張により亀裂が発生し、電解液が漏液したためである。以上から、曲げ弾性率としては、14,000~28,000 kg/cm²が適当である。なお、本実施例では、曲げ弾性率が14,000~28,000 kg/cm²の合成樹脂としてポリプロピレンを用いたが、他に変性ポリフェニレンエーテル、ポリアミドあるいはこれらの合成樹脂とポリプロピレンとのアロイを用いることができる。また、本実施例では実験に単電池を用いたが、2セル以上が電気的に接続された単位電池でも同様の結果が得られる。

【0048】【実施例8】実施例1の単電池5個を直列に接続して図2のような単位電池を作製した。

【比較例1】電池ケースの外表面にリブを設けず平面とした単電池5個を単電池間の間隔が3mmとなるように固定した構成の単位電池を作製する。

【比較例2】エンドプレートと架橋体を用いず、単電池相互は単に端子を接続導体により接続するのみとした単位電池を構成する。

【0049】上記実施例8、比較例1および比較例2の単位電池について、放電容量試験とサイクル寿命試験を行った。放電容量試験は、10Aの電流で12時間充電後、1時間放置し、20Aの電流で電池電圧が5Vに低下するまで放電した。単位電池の放電容量は、電池電圧が5Vに低下するまでの放電時間を用いて計算した。また、単電池は1Vまでの放電時間を用いて計算した。充電時には、単位電池の単電池間の空間部分および側面、

またエンドプレート表面のそれぞれに電池の下部からファンにより送風を行った。ファンの能力は、空間部分32を通過する空気の風速が平均1.0m/秒となるように調整した。環境温度は20°Cとした。試験結果を表7に示した。サイクル寿命試験は、放電容量を調べた充放電条件と同じ条件を繰り返すことにより行った。試験結果を表8に示した。

20 【0050】

【表7】

	実施例8	比較例1	比較例2
単位電池	98Ah	82Ah	77Ah
単電池1	98Ah 35°C	84Ah 42°C	81Ah 50°C
単電池2	98Ah 35°C	83Ah 44°C	78Ah 52°C
単電池3	98Ah 35°C	80Ah 48°C	76Ah 54°C
単電池4	98Ah 35°C	82Ah 46°C	77Ah 53°C
単電池5	98Ah 35°C	85Ah 44°C	80Ah 51°C

【0051】

【表8】

	実施例8	比較例1	比較例2
寿命 (サイクル)	900 以上	350	320

【0052】表7から明らかなように、本発明による実施例8の単位電池は、放電容量が9.8Ahであり、単電池の放電容量100Ahの9.8%の放電容量が得られた。これに対し、比較例1と2の単位電池は、それぞれ8.2Ah、7.7Ahであり、単電池の放電容量100Ahに比較して75~85%の容量しか得られない。また、表7に、単位電池を構成しているそれぞれの単電池1~5の放電容量および充電末期の電極群温度も併せて示した。単電池の番号は積層順に付したもので、単電池1と5は、単位電池の両端に配置され、単電池3は単位電池の中心部に配置されている。本発明の単位電池を構成している単電池1~5は、それぞれ同様の放電容量を示し、単位電池の特性と一致している。これは、充電時に各単電池の電極群等で発生した熱が、単電池間の下部から上部に流している空気により均一に十分放熱され、それぞれの単電池温度が環境温度に対して15°C上昇したことにとどまっている。すなわち、優れた放電容量が得られた理由は、表7に示したように、単位電池を構成する各単電池の充電時における電池内温度は35°Cと一定であり、各単電池のニッケル正極の充電効率が低下しない温度条件下で十分にしかも均一に充電されたことによる。また、表8に示したように、本発明の単位電池は、900サイクルの充放電を繰り返しても放電容量が低下せず、優れたサイクル寿命特性が得られる。

【0053】比較例1の単位電池は、ケースの外側が凹凸のない平面の単電池で、単電池間を3mmとして空気の通過を可能としたものであるが、隣接する単電池のケース部分が接していない状態で構成している。表7に示したように、単位電池の放電容量は8.2Ahであり、本発明の単位電池に比べ放電容量が小さい。これは、次の理由による。すなわち、充電時に電極群の膨張や電池内圧の上昇によりケースが変形した場合、隣接する単電池間の間隔を保持するリブを形成していないため、ケースの変形にともない単電池間の空間幅が変化し、空気の流通が一定でなくなる。このため、単電池間に空気を送風しても放熱されにくく、特に単位電池の中心に位置する単電池は隣接する単電池の熱により温度上昇は顕著となる。また、各単電池の放電容量も8.0~8.5Ahと均一でなくなる。また、表8に示したように、この単位電池は350サイクルで初期の放電容量に対して50%の容量しか得られなくなる。これは、充放電を繰り返すことによりケースの変形が増大し、空間幅が顕著に減少することにより送風による放熱効果が低下し、電池温度が上昇することにより、負極の性能が劣化し放電容量が減少

したものと考えられる。

【0054】比較例2の単位電池は、エンドプレートおよび架橋体により両端の単電池が集合方向に挟持されていない状態で構成されているため、充電時に電極群の膨張や電池内圧の上昇によるケースの変形を抑制できず、電極群の膨張は最も顕著となる。このため、正負極芯材である発泡状ニッケル多孔体またはパンチングメタルと正負極活性物質との接触面積が減少し、導電性が低下する。正負極板の導電性が低下することにより、単電池の充電効率は低下し、充電時の発熱量は増大する。表7に示したように、比較例2の単位電池を構成する単電池の充電末期温度は50~54°Cであり、実施例1の単位電池に比べ15~19°C温度が高く、放電容量も7.6~8.1Ahと低い。また、表8に示したように、この単位電池は320サイクルで初期の放電容量に対して50%の容量しか得られなくなる。これは、充放電を繰り返すことにより電極群が膨張し、正負極板の導電性が低下することにより充電効率が低下し、電池温度が上昇することにより、負極の性能が劣化し放電容量が減少したものと考えられる。上記の実施例では、単位電池は5個の単電池で構成したが、組電池を構成した場合の電池管理やメンテナンスおよび電池交換等の持ち運びを考慮すると5~40個が適当である。

【0055】【実施例9】電池ケースの外形寸法を一定として、表9に示したようにリブの高さを0.5mm、1mm、2mm、3mmとした電池ケースを作製し、これを用いて実施例7と同様な単電池および単位電池を作製した。これらの電池について、10Aで12時間充電し、20Aで5Vまで放電して放電容量を比較した。また、同様の充放電を繰り返すことによりサイクル寿命試験を行った。これらの結果を表9に示した。

【0056】

【表9】

電池 No.	リブ高さ (mm)	放電容量 (Ah)	寿命 (サイクル)
31	0.5	8.8	810
32	1	9.8	900
33	2	9.8	900
34	3	9.0	720

【0057】表9から明らかなように、リブ高さが0.5mmである電池ケースを用いた電池No.31は、放電容量が8.8Ahと低く、サイクル寿命も短い。これは単電池間にリブ同士の突き合わせにより形成された空気

の通る空間面積幅が小さく、そのため、圧損により空間部分の風速が充電開始時において0~0.1m/秒程度しか得られず、ケース表面に伝わった熱が放出されず、単電池の充電末期温度が上昇するためである。空間部分の風速を上げる手段としてファンの能力をアップすれば、ファンの消費電力が増大するので好ましくない。また電池No. 34のようにリブ高さが3mmまで大きくなると、放電容量およびサイクル寿命においては低下が確認された。これは空気の通る空間面積の増加により空間部分風速が低下し、流れが層流に変化したこととも相まって放熱効率が低下したためである。また、電池ケースの外形寸法が同じであるから、発電要素群のスペースが減少するため、体積エネルギー密度の点からも好ましくない。以上のことから、リブ高さは、1~2mmが適当である。

【0058】[実施例10]表10に示したようにリブの間隔を5mm、10mm、15mm、20mmに変化させた他は実施例8と同様にして電池ケースを作製し、これを用いて単電池および単位電池を作製した。実施例8と同じ条件で測定した放電容量およびサイクル寿命を表10に示した。

【0059】

【表10】

電池No.	リブ間隔(mm)	放電容量(Ah)	寿命(サイクル)
35	5	85	380
36	10	98	900
37	15	98	900
38	20	88	410

【0060】表10から明らかなように、リブ間隔が5mmである電池No. 35は、ケース表面上におけるリブの占める面積が大となり、空気が通過する面積が減少するため、電極群で発生した熱が放熱しにくく、放電容量が8.5Ahと低下し、サイクル寿命も低下する。しかしながら、リブ間隔を20mmとした電池No. 38においては、電池内圧に対してリブによるケース突き合わせ間隔が大であるためケースが変形し、発電要素群とケース間に空気の断熱層が発生することと、単電池間の空気の通る空間面積幅が小さくなるために、発電要素群で発生した熱が放熱しにくく、放電容量が8.8Ahと低下し、サイクル寿命も短くなる。以上のことから、突出リブの間隔は、10~15mmが望ましい。

【0061】[実施例11]表11に示したようにリブ

の幅を1mm、3mm、10mm、15mmに変化させた他は実施例8と同様にして電池ケースを作製し、これを用いて単電池および単位電池を作製した。実施例8と同条件で測定した放電容量およびサイクル寿命を表11に示した。

【0062】

【表11】

電池No.	リブ幅(mm)	放電容量(Ah)	寿命(サイクル)
39	1	98	350
40	3	98	900
41	10	98	900
42	15	85	880

【0063】表11から明らかなように、リブの幅が15mmである電池No. 42は、ケース表面上におけるリブの占める面積が大となり、空気が通過する面積が減少するため、発電要素群で発生した熱が放熱しにくく、放電容量が8.5Ahと低下し、サイクル寿命も低下した。しかしながらリブ幅を1mmとした電池No. 39は、120サイクルにおいて急激に放電容量が低下はじめ、350サイクルで初期の放電容量に対して50%しか得られなくなった。これは、リブ端面同士の突き合せ部が電極群の膨張により破損してズレが発生し、相殺されていた電池内圧による電槽の膨張が急激に起こり、電極群と電槽間に空間が生じる。これにより、電池内部で発生した熱は放熱されることなく電池内部で蓄熱され、充電の効率が極端に低下したためである。以上のことから突出リブの幅は、3~10mmが望ましい。

【0064】[実施例12]表12に示したようにリブを含めない電池ケース厚みを0.5mm、1mm、3mm、5mmに変化させた他は実施例8と同様にして電池ケースを作製し、これを用いて単電池および単位電池を作製した。放電容量およびサイクル寿命試験の結果を表12に示した。

【0065】

【表12】

電池 No.	ケース側壁18 の肉厚(mm)	放電容量 (Ah)	寿命 (サイクル)
43	0.5	85	380
44	1	98	900
45	3	98	900
46	5	88	400

【0066】表12から明らかなように、ケースの厚みを0.5mmとした電池No.43は、電池内圧に対してケース厚みが小であるためケースが変形し、極板とケース間に空気の断熱層が発生することと、単電池間の空気の通る空間面積幅が小さくなるために、電極群で発生した熱が放熱しにくく、放電容量が85Ahと低下し、サイクル寿命も短くなる。しかしながらケースの厚みを5mmとした電池No.46は、ケース厚みが厚いため電極群で発生した熱が放熱しにくく放電容量が88Ahと低下し、サイクル寿命も短くなる。以上のことから、ケース厚みは1~3mmであることが望ましい。

【0067】[実施例13]表13に示したように、積層方向とは異なるケース側面、すなわち幅の狭い方のケース側壁19の厚みを1mm、3mm、5mm、7mmに変化させた他は実施例8と同様にして電池ケースを作製し、これを用いて単電池および単位電池を作製した。放電容量およびサイクル寿命試験の結果を表13に示した。

【0068】

【表13】

電池 No.	ケース側壁19 の肉厚(mm)	放電容量 (Ah)	寿命 (サイクル)
47	1	98	110
48	3	98	900
49	5	98	900
50	7	94	620

【0069】表13から明らかなように、電池側面のケース厚みを1.0mmとした電池No.47は、サイクル寿命が110サイクルと短い。これは電池内圧の上昇

10

に対するケース側面側の強度が不足し、応力集中部において100サイクル前後で亀裂が発生し、電解液が漏れたためである。ケース底面および蓋の厚みにおいても同様の結果となる。しかしながら電池側面のケース厚みを7.0mmとした電池No.50は、ケース側面からの放熱が減少した分放電容量が低下し、サイクル寿命が短くなる。体積エネルギー密度の観点からも蓋、ケースの側面、底面の厚みは3~5mmが適当である。さらに、ケース底面においては、補強用として凹凸部を設けることが望ましい。

【0070】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、電池内圧を適切に保持し、充放電の繰り返しや長期間の使用においてもケースの変形、破損、あるいは電解液の液枯れによる容量低下や発火がなく、安全で高エネルギー密度、長寿命の密閉型ニッケル-水素蓄電池が得られる。また、本発明によれば、信頼性の優れた中型ないし大型の密閉型ニッケル-水素蓄電池システムを提供することができる。

20

【図面の簡単な説明】

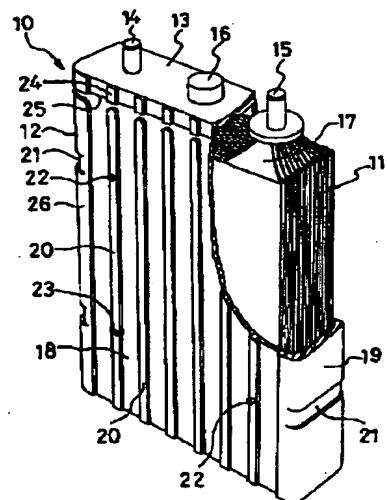
【図1】本発明の実施例における密閉形ニッケル-水素蓄電池の単電池の一部を切り欠いた斜視図である。

【図2】同実施例の単位電池の斜視図である。

【符号の説明】

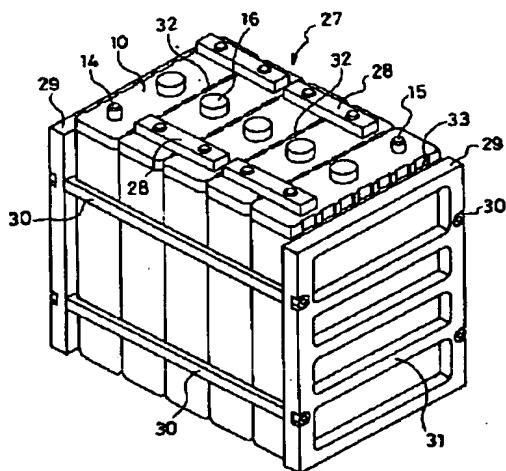
10	単電池
11	電極群
12	電槽
13	蓋
14	正極端子
30	負極端子
16	安全弁
17	リード片
18	積層方向の側壁
19	側壁
20	リブ
21	凹部
22	凸部
23	凹部
24	リブ
40	溶着部
26	リブ
27	単位電池
28	接続導体
29	エンドプレート
30	架橋体
31	リブ
32	空間
33	空間

【図1】



10: 単電池 16: 安全弁
 11: 電極群 20,26: リブ
 12: 電槽 13: 蓋
 14: 正極端子 15: 負極端子

【図2】



27: 単位電池
 29: エンドプレート
 30: 架構体
 32,33: 空間

フロントページの続き

(72)発明者 生駒 宗久
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
 産業株式会社内